UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

N° D'ORDRE : 13

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

POUR L'OBTENTION

DU TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

(Mention Sciences)

PAR

Raymond COLONNA

Licencié ès Sciences

Sur la formation du "bêta-bêta" dichlorodiethylether en solution aqueuse

Soutenue le 15 Mars 1944, devant la Commission d'examen

MM. TIAN, *Président*
CALVET, RAYMOND } *Examinateurs*

MARSEILLE
Imprimerie Marius PELOUX
14, Quai de Rive-Neuve

1944

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

N° D'ORDRE : 13

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

POUR L'OBTENTION

DU TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

(Mention Sciences)

PAR

Raymond COLONNA

Licencié ès Sciences

Sur la formation du "bêta-bêta" dichlorodiethylether en solution aqueuse

Soutenue le 15 Mars 1944, devant la Commission d'examen

MM. TIAN, *Président*
CALVET, RAYMOND } *Examinateurs*

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MARSEILLE
Imprimerie Marius PELOUX
14, Quai de Rive-Neuve

1944

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur :
M. Fr. MARTY
Maître de Conférences de Mathématiques
(14 Juin 1940)

Doyen et Professeur honoraire :
M. MARCHAUD

Professeurs honoraires :
MM. M. CAULLERY, Ch. FABRY, E. FABRY, J. PERES,
H. HOULLEVIGUE, J. COTTE, E. DECROCK, H. BIERRY
Doyen : M. G. CORROY ; *Assesseur :* M. A. TIAN
Secrétaire : M. A. CASTELLA

Professeurs :

MM.	
P. SEVE	Physique industrielle.
A. TIAN	Chimie générale.
M. KOLLMANN	Zoologie générale.
J. BOSLER	Astronomie.
E. TRAYNARD	Calcul différentiel et intégral.
L. MARGAILLAN	Chimie industrielle.
G. CORROY	Géologie et Minéralogie.
P. CHOUX	Botanique générale.
E. RAYMOND	Chimie P. C. B.
R. THIRY	Mécanique rationnelle et Mécanique des fluides.
G. PETIT	Biologie animale.
H. PRAT	Biologie végétale.
N.	Physique générale.
N.	Physiologie.
N.	Agronomie coloniale.

Chargé de Cours :

M. G. MORIN	Physiologie.

Maîtres de Conférences :

MM.	
C. JAUSSERAN	Physique P. C. B.
ROGER (1)	Mathématiques.
L. SACKMANN	Mécanique des fluides.
P. DESNUELLE	Chimie biologique et Corps gras.

Chargés de Conférences :

MM.	
Commandant ROUCH	Océanographie.
J. ROCHE	Chimie biologique.
G. DENIZOT	Géographie physique et Géologie appliquée.
E. CALVET	Chimie.
J. TIMON-DAVID	Zoologie agricole.
A. FAVRE	Météorologie.
G. MALCUIT	Botanique appliquée.

Maîtres de Conférences honoraires :
MM. E. MEISSONNIER, L. LAURENT, H. BIMAR, D. RICARD

(1) Prisonnier de guerre. Suppléé par M. E. BLANC.

INTRODUCTION

Le « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther de formule

$$Cl - CH^2 - CH^2 - O - CH^2 - CH^2 Cl$$

est un corps d'une grande importance : il permet de faire de nombreuses synthèses, car il possède deux atomes de chlore assez mobiles et remplaçables par de nombreux radicaux.

Par hydrolyse, il conduit au diéthylène glycol :

$$2\ H^2 O + ClCH^2 - CH^2 O - CH^2 - CH^2 Cl$$
$$= 2\ HCl + CH^2 OH - CH^2 O - CH^2 - CH^2 - OH$$

Condensé avec l'aniline, il donne la 4 phényl-morpholine.

Avec l'ester malonique, il donne l'ester tétrahydropyrane dicarboxylate d'éthyle.

$$Cl - CH^2 - CH^2 - O - CH^2 - CH^2 Cl + (NA)^2\ C = (COOR)^2$$
$$= 2\ Na\ Cl + O\ (CH^2 - CH^2)^2 = C = (COOR)^2$$

et celui-ci peut se condenser avec l'urée en donnant des spiranes.

Nous voyons donc par ces quelques exemples que sa préparation présente un intérêt particulier.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547003_0057

BIBLIOGRAPHIE DE LA PREPARATION DE L'ETHER DICHLORE

On sait depuis longtemps que ce corps ne peut être obtenu par chloruration de l'oxyde d'éthyle $(C^2H^5)^2 O$, opération qui fournit une petite quantité d'éther « Alpha Bêta » dichloré et beaucoup de dérivés perchlorés tels que :

$CH^2 Cl - CHCl - O - C^2 H^5$
$CHCl^2 - CHCL - O - C^2 H^5$
$CHCl^3 - CHCl - O - CHCl - CHCl^3$
$(C^2 Cl^5)^2 O - CCl^3 - COCl -$

(Wildman et Gray - *American Chemical Society*, 41, 1122), (Oliver Kamm et John-H. Waldo - *American Chemical Society*, 43, 1921, 2, page 2223).

Au cours de quelques travaux, divers savants ont étudié sa préparation.

I. - Déshydratation de la monochlorhydrine du glycol

Oliver Kamm et John-H. Waldo (*American Chemical Society*, 43, 1921, 2, page 2223) préparent le « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther en déshydratant deux molécules de monochlorhydrine du glycol $Cl\ CH^2\ CH^2\ OH$ par l'alcide sulfurique concentré :

$$2\ Cl\ CH^2\ CH^2\ OH = H^2 O + Cl\ CH^2 - CH^2 - O - CH^2 - CH^2\ Cl$$

On obtient ainsi de 20 à 25 % de « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther. Une grande partie de la chlorhydrine est entraînée avec l'eau de déshydratation. Si l'on en tient compte, le rendement s'élève à 75 %. Mais la récupération de cette monochlorhydrine diluée est une opération très difficile et très ennuyeuse.

II. - Action du chlore sur $C^2 H^4$ en milieux aqueux

On a observé depuis longtemps qu'en mettant en présence du chlore, de l'éthylène et de l'eau, il se fait de la monochlorhydrine du glycol, du dichloréthane et du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther. Le rendement en « Bêta Bêta », comme je l'ai vérifié, ne dépasse pas 15 % de la quantité totale de produits chlorés formés. Il serait évidemment intéressant de l'augmenter et, par conséquent, d'établir avec certitude le mécanisme de la réaction.

On a fait à ce sujet diverses suppositions qui n'ont pas été jusqu'ici justifiées expérimentalement.

a) *Action de l'anhydride hypochloreux sur l'éthylène.* — Oliver Kamm et John H. Waldo (*American Chemical Society* 43, 1921, 2, page 2223) ont émis l'hypothèse que l'anhydride hypochloreux $Cl^2 O$, toujours présent en petite quantité dans la solution d'acide hypochloreux, réagirait sur l'éthylène selon l'équation :

$$2\ CH^2 = CH^2 + Cl^2\ O = Cl\ CH^2\ CH^2 - O - CH^2 - CH^2\ Cl$$

pour donner du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther.

Les faits connus et en particulier ceux qui sont signalés dans un mémoire allemand (Goldschmidt et Schüssle, *Bericht* 58 - 1925, 566) ne concordent guère avec cette hypothèse. L'anhydride hypochloreux réagit bien sur les carbures non saturés, mais en donnant simultanément lieu à la formation de produits perchlorés et de produits d'oxydation. L'éthylène donne une réaction très complexe qui ne paraît pas avoir été étudiée.

b) *Action de l'hypochlorite de la monochlorhydrine du glycol sur l'éthylène.* — Un brevet de la *Carbide and Carbone Chemical Corporations* (F. P. 773.140 - 1934, page 1933) indique que l'on obtient le « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther en envoyant du chlore et de l'éthylène dans de la monochlorhydrine du glycol pure à une température maximum de 85°. La réaction est du reste exothermique. D'après ce brevet, cet éther se formerait par addition de l'hypochlorite de la monochlorhydrine du glycol, $Cl\ O\ CH^2 - CH^2\ Cl$, sur l'éthylène :

$$Cl - O - CH^2 - CH^2\ Cl + C^2\ H^4 = Cl\ CH^2\ CH^2 - O - CH^2 - CH^2\ Cl$$

Il est bien connu, en effet, que l'acide hypochloreux et les hypochlorites s'additionnent aux doubles liaisons. Mais, bien que l'hypochlorite de chloréthyle n'ait jamais été isolé, il est peu vraisemblable qu'il puisse encore exister à 85° (M.-C. Taylor, R.-B. Mac Mullin et C.-A. Cammal, *American Chemical Society* 47, 1925, 1, page 395), car les hypochlorites se détruisent déjà spontanément à la température ordinaire.

D'autre part, d'après ces mêmes auteurs, *en solution aqueuse*, on ne peut isoler l'hypochlorite de la monochlorhydrine du glycol, trop soluble ou peut-être hydrolysé complètement. En effet, M. C. Taylor, Mac Mullin et C.-A. Cammal (*American Chemical Society* 47, 1925, 1, page 395) ont montré qu'en solution aqueuse à 20 %, l'hypochlorite d'éthyle $Cl\ O\ C^2\ H^5$ était presque entièrement hydrolysé. Il doit en être très vraisemblablement de même pour l'hypochlorite de chloréthyle. Son existence, en solution aqueuse, paraît *a priori* bien incertaine.

En *milieu anhydre*, l'action du chlore sur l'éthylène et la monochlorhydrine du glycol produirait de l'acide chlorhydrique et, paraît-il, du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther :

$$CH^2 = CH^2 + Cl^2 + ClCH^2 - CH^2\,OH = HCl + Cl - CH^2 - CH^2 - O - CH^2 - CH^2\,Cl$$

(*Carbide and Carbone Chemical Corporations*, FP 773140, 1934, page 1933). Or, l'acide chlorhydrique concentré, je l'ai constaté, détruit immédiatement les hypochlorites organiques avec libération de chlore.

L'hypothèse de la *Carbide and Carbone Chemical Corporations* ne peut donc être admise « a priori ».

Je me suis proposé de trouver par quel mécanisme le dichlorodiéthyléther se forme dans l'action du chlore sur l'éthylène en solution aqueuse et si possible d'améliorer le rendement de l'opération.

TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

Mon travail comprend quatre parties principales :

1° Vérification des procédés de préparation à partir de l'éthylène et caractérisation du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther.

2° Préparation de l'hypochlorite de la monochlorhydrine du glycol.

3° Préparation du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther à partir de cet hypochlorite.

4° Formation du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther en solution aqueuse.

I

Parmi les procédés de préparation, j'ai vérifié les deux suivants qui se rattachent directement au travail envisagé :

a) formation du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther par addition de l'anhydride hypochloreux sur l'éthylène.

b) formation du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther par action du chlore sur l'éthylène en milieu aqueux.

a) Action de Cl^2O sur l'éthylène

Préparation de l'anhydride hypochloreux. — J'ai préparé une solution de chlore dans le tétrachlorure de carbone à laquelle j'ai ajouté de l'oxyde de mercure Hg O. En agitant quelque temps il y a formation de Cl^2O, colorant en rouge la solution que j'ai filtrée.

Action de l'éthylène. — J'ai fait passer un courant d'éthylène

dans la solution d'anhydride hypochloreux. L'absorption est bonne, immédiate, exothermique.

Résultats obtenus. — Après avoir chassé au bain-marie le tétrachlorure de carbone, j'ai effectué une rectification du produit. Celle-ci n'a pas donné trace de « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther. Dans cette opération il s'est formé des produits perchlorés.

Conclusions. — L'hypothèse que le « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther se forme à partir de l'anhydride hypochloreux est donc à éliminer. La réaction

$$Cl^2\,O + 2\,CH^2 = CH^2 = Cl\,CH^2\,CH^2 - O - CH^2\,CH^2\,Cl$$

ne se fait nullement.

b) Action du Chlore sur l'Ethylène en solution aqueuse

Toutes mes recherches ont porté sur la formation du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther par action du chlore sur l'éthylène en solution aqueuse. Quelques expériences préliminaires m'ont permis de vérifier qu'on obtenait bien un mélange de monochlorhydrine, de dichloréthane et de « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther que j'ai isolés et caractérisés.

Montage des appareils

Le montage comporte :

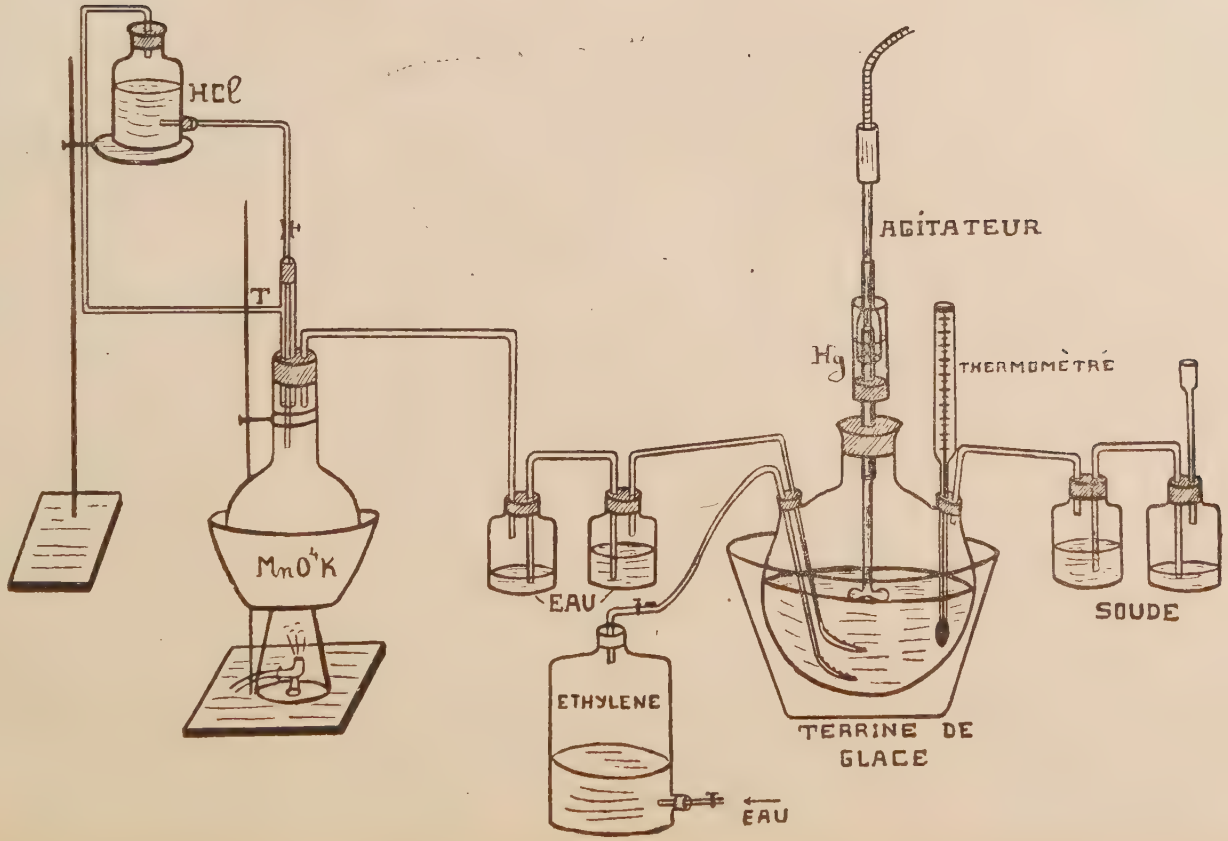
1° *Un appareil générateur de chlore :* Dans un ballon d'un litre à long col, chauffé au bain-marie et contenant du permanganate de potassium cristallisé, je fais tomber goutte à goutte de l'acide chlorhydrique commercial, environ 10 N ; le chlore qui se dégage passe dans un double flacon laveur à eau.

Le flacon contenant l'acide est relié par un tube de verre à la tubulure latérale T, pour éviter les surpressions qui empêcheraient l'acide de couler régulièrement dans le ballon. Le débit du liquide est réglé par une petite pince.

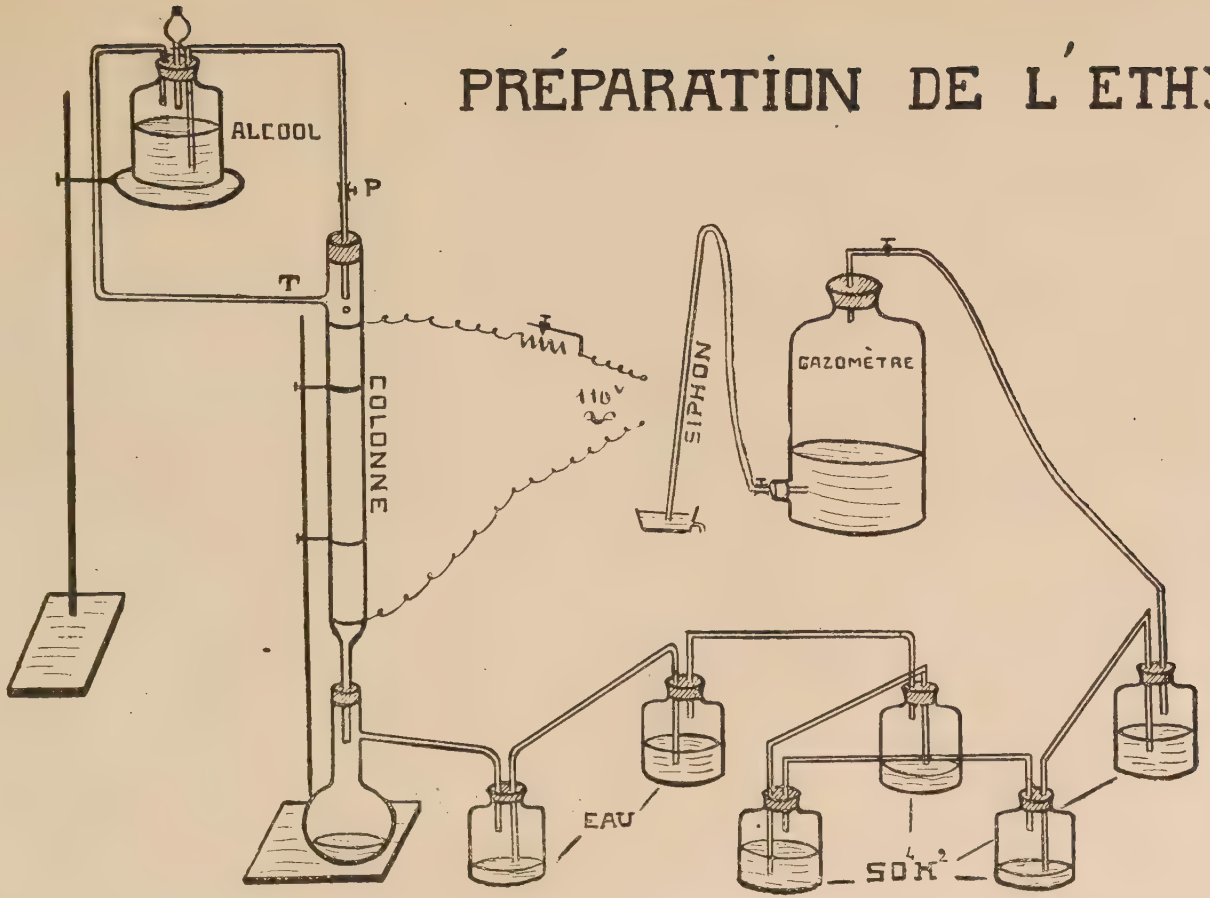
2° *Un appareil générateur d'éthylène :* J'ai préparé l'éthylène par voie catalytique. A cet effet, j'emploie le montage suivant :

Une colonne en verre pyrex, de un mètre de long environ, munie à sa partie supérieure d'une tubulure latérale T, est chauffée électriquement au moyen d'une résistance en nichrome. Au moyen d'un rhéostat, je règle l'intensité du courant de manière à obtenir une température voisine de 300°. A l'intérieur de la colonne, je place le catalyseur sur lequel je fais tomber goutte à goutte l'alcool à 96°. L'alcool est contenu dans un flacon de 300 cm^3 muni d'un bouchon à trois trous. Dans l'un est placé une ampoule à brome pour le remplissage du flacon, dans le second un tube d'équilibre qui communique avec la tubulure latérale T de la colonne et assure la régu-

PRÉPARATION DE $C^2H^4Cl^2$ ET $(ClCH^2CH^2)^2O$



PRÉPARATION DE L'ETHYLÈNE



larité du débit de l'alcool ; tandis que le troisième tube, plongeant jusqu'au fond du flacon, fonctionne comme siphon et permet au liquide de s'écouler dans la colonne. Le débit de l'alcool est réglé par la petite pince P. A la partie inférieure de la colonne, un ballon à tubulure latérale recueille l'alcool qui n'a pas réagi et l'eau de déshydratation.

L'éthylène ainsi formé traverse deux flacons laveurs à eau, qui retiennent les vapeurs d'alcool non condensées, puis deux doubles flacons laveurs à acide sulfurique concentré qui achèvent la purification du gaz. Celui-ci est alors recueilli dans des gazomètres, dont l'emploi est plus commode pour les prochaines expériences.

3° *Un ballon à trois tubulures pour la réaction.*

a) Dans la plus large des deux petites tubulures latérales est placé un bouchon à deux trous que traversent deux tubes recourbés percés à leur extrémité de très petits trous Ces tubes plongent jusqu'au fond du ballon où ils amènent le chlore et l'éthylène.

b) Dans l'autre tubulure latérale est enfoncé un bouchon à deux trous, l'un pour le thermomètre à partie plongeante, l'autre pour le tube à dégagement des gaz en excès qui traversent ensuite un double barboteur à soude.

c) Dans la tubulure centrale est placé un agitateur à joint de mercure mû par un petit moteur de 1/15 de cheval, dont la vitesse est réglée au moyen d'un rhéostat placé en série sur le circuit d'alimentation.

Il est utile pour éviter une attaque trop rapide des bouchons de liège par le chlore de les recouvrir d'une ou deux couches de collodion.

Le ballon plonge dans une terrine remplie de glace.

Préparation de l'éthylène

Le travail que j'ai envisagé impliquait la préparation de très importantes quantités de ce carbure : c'est pourquoi j'ai été amené à faire un choix parmi les nombreuses méthodes qui permettent de le préparer.

J'ai étudié divers procédés catalytiques pour déterminer leur rendement en gaz et la durée du catalyseur.

1° *Emploi de l'acide phosphorique*

Cet acide pur, chauffé vers 200-250°, convient bien pour la préparation de petites quantités d'éthylène : 90 % de l'alcool sont transformés en éthylène très pur. Toutefois le liquide chaud mousse bientôt abondamment et le dégagement du gaz devient difficile. Pour 100 gr. d'acide, on ne peut guère obtenir sans ennuis plus

d'une demi-molécule d'éthylène. Si l'on prolonge l'opération le récipient est fortement attaqué et mis hors d'usage. L'acide phosphorique se transforme peu à peu en phosphates et devient inactif.

Pour éviter la mousse et l'attaque des récipients, j'ai essayé de déposer l'acide phosphorique sur divers supports. J'ai employé le solide obtenu dans la colonne à catalyse précédemment indiquée.

a) J'ai utilisé la ponce imprégnée d'acide phosphorique. L'opération marche très bien pendant quelque temps. On recueille en partant de 50 gr. de catalyseur une trentaine de litres d'éthylène, mais l'acide phosphorique s'écoule peu à peu et le catalyseur devient inactif.

Le résultat n'est pas meilleur en imprégnant d'autres silices telles que le kisselguhr, ou en utilisant le charbon actif. Celui-ci absorbe très facilement d'importantes quantités d'acide phosphorique qui s'éliminent très vite pendant la préparation du gaz et le charbon devient inactif ; l'éthylène obtenu est du reste très impur.

Le phosphate acide d'aluminium (phosphate neutre + acide phosphorique) présente les mêmes inconvénients. L'éthylène recueilli est encore très pur. Le rendement est tout d'abord de 90 % à 400°, mais il décroît assez vite et s'abaisse à 74 % quand on a recueilli 200 litres de gaz : de plus, le catalyseur devient assez rapidement inactif.

b) Le silicagel, à des températures comprises entre 350° et 400°, réalise aisément la déshydratation de l'alcool, moins facilement cependant que les catalyseurs précédents (0 litre 35 à la minute) et son activité décroît très vite : le rendement décroît de 90 à 70 % quand on a recueilli 600 litres d'éthylène.

c) Enfin j'ai employé l'alumine. La bauxite, l'alumine cristallisée du procédé Bayer qui ont l'avantage d'être des produits commerciaux sont de bien médiocres catalyseurs. Par contre, l'alumine précipitée est un agent de catalyse excellent, mais sa préparation est longue et difficile. Je l'ai obtenue en précipitant du sulfate d'alumine par un excès d'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium, à chaud. Le précipité gélatineux a été longuement lavé pour éliminer les sels dissous, et c'est là une opération très pénible. Quand les eaux de lavage ne contiennent plus que des traces de sels minéraux, le produit est moulé en cylindres d'environ 1/2 cm. de rayon et de haut, puis desséché à l'étuve et placé dans la colonne.

Cette alumine donne des résultats très satisfaisants. L'éthylène obtenu (dosé par le brome) est très pur : il titre encore 98 % quand le catalyseur a déjà fourni 2.000 litres d'éthylène. Ce cata-

lyseur est actif et robuste : 60 gr. de catalyseur placés dans la colonne et chauffés à 350° fournissent 1.000 litres de gaz à une vitesse de un litre par minute, puis l'activité diminue légèrement. Mais, en portant alors la température à 450°, j'ai pu obtenir de nouveau 1.000 litres de gaz à la vitesse de 0 litre 8 par minute. L'activité du catalyseur baisse ensuite si lentement qu'on peut la considérer comme presque constante.

Réaction du chlore sur l'éthylène

Mode opératoire :

Dans le ballon, je mets 700 cm^3 d'eau distillée, volume le plus favorable pour avoir une forte agitation, et je refroidis extérieurement avec de la glace. Lorsque la température est en-dessous de 5°, je règle l'agitateur de manière à bien pulvériser le liquide. Dans ces conditions l'absorption est meilleure.

Je fais arriver, soit le chlore, soit l'éthylène pour chasser tout l'air du ballon. Ensuite je fais arriver l'autre gaz et je règle de façon à ce que les débits gazeux soient à peu près identiques.

Dans chaque opération j'emploie 50 gr. de permanganate de potassium, qui dégagent environ 17 litres de chlore. Avant d'arrêter chaque expérience, j'absorbe tout le chlore par un excès d'éthylène, jusqu'à ce que l'atmosphère du ballon redevienne incolore.

Au début l'absorption n'est pas complète, il s'échappe un peu d'éthylène ; il se forme en premier lieu de la monochlorhydrine du glycol. Lorsque sa concentration atteint 8 à 9 %, il commence à se déposer du dichloréthane. L'absorption devient alors presque totale.

RÉSULTATS

Les tableaux ci-dessous résument les résultats obtenus dans quelques expériences :

1re *Expérience*

Volume initial	Volume Chlore	Volume éthylène	Poids produit obtenu	Poids $C_2H_4Cl_2$	Poids de Béta-Béta	Rendement	I_A	I_S	Mol. chlorhyd. par litre	Température
700	71	70	170	136	24	15 o/o	1,229	1,740	0,511	7°
—	71	74	230	181	44	19,5 o/o	2,17	2,944	0,764	—
—	71	77	190	150	25	14,3 o/o	3,283	4,836	1,553	—

2e *Expérience*

700	71	74	155	114	22	16,2 o/o	1,436	2,07	0,634	7°
—	71	79	195	138	29	17,3 o/o	2,507	3,465	0,958	—
—	71	80	199	145	27	15,7 o/o	3,343	4,746	1,403	—
—	71	81	195	147	26	15 o/o	4,258	6,216	1,958	—

3e *Expérience* à partir d'une solution concentrée de monochlorhydrine du glycol (2,3 N)

700	71	74	140	115	25	19,2 o/o	2,14	4,2	2,06	5°
—	72	75	230	182	48	21 o/o	5,17	6,65	1,48	—

J'ai fait absorber des quantités variables d'éthylène par une même quantité d'eau et fait l'analyse du mélange obtenu : le liquide insoluble principalement constitué de dichloréthane, se sépare à la partie inférieure : il est décanté, séché, puis rectifié de façon à connaître sa composition en dichloréthane et dichlorodiéthyléther.

La solution aqueuse contenant l'acide chlorhydrique, la monochlorhydrine du glycol, et un peu de dichloréthane, est légèrement chauffée pour chasser les traces de dichloréthane, puis analysée.

L'indice d'acidité et l'indice de saponification sont exprimés en molécules de soude utilisées par litre de solution. Par conséquent, l'acidité exprime le nombre de molécules d'acide chlorhydrique qui se sont formés en cours d'opération. Tandis que la

différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acidité indique le nombre de molécules de chlorhydrine obtenues.

Dans la troisième expérience, en augmentant la masse de monochlorhydrine utilisée, j'ai constaté nettement une diminution du titre de la solution aqueuse de monochlorhydrine et en même temps la formation de quantités plus importantes de « Béta Bêta » dichlorodiéthyléther.

J'ai vérifié cette 3e expérience dans une autre série d'essais en partant d'une solution de monochlorhydrine dont le titre était de 1,978 N. Voici les résultats obtenus :

Volume initial	Volume chlore	Volume éthylène	Poids produit obtenu	Poids $C_3H_4Cl_2$	Poids de Béta-Béta	Rendement	I_A	I_S	Mol. chloridr. par litre	Température
700									1,978	
—	30	35	80	53	16	23 o/o	0,765	2.361	1,596	8°
—	35	36	84	57	17	23 o/o	1,378	2,985	1.607	—

Le titre de la monochlorhydrine se stabilisant en même temps qu'il apparaît davantage de dichlorodiéthyléther, il est clair que celui-ci se forme aux dépens du premier corps.

IDENTIFICATION DU « BÊTA BÊTA » DICHLORODIÉTHYLÉTHER

Lors de la distillation des produits obtenus, j'ai constaté qu'on pouvait les fractionner en quatre parties :

une première fraction qui passe à $t \leqslant 105°$
une deuxième fraction qui passe à $105° < t \leqslant 150°$
une troisième fraction qui passe à $150° < t \leqslant 170°$
une quatrième fraction qui passe à $170° < t \leqslant 182°$

Cette dernière correspond uniquement au « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther et passe presque entièrement à 180°, point d'ébullition du corps en question.

1° *Poids moléculaire :*

Pour le déterminer j'ai employé la méthode cryoscopique, le solvant étant le benzène. J'ai employé 21,335 grammes de benzène et 0,338 grammes du produit. Le point de congélation du benzène est de 5°435. Celui du mélange benzène-produit 4°85, donc :

$$M = \frac{KC}{d} = \frac{5.000 \times 0{,}338}{21{,}335 \times 0{,}585} = 135$$

Théoriquement on a M = 143, ce qui fait une erreur de 5 % environ, ce qui est acceptable en cryoscopie.

2° *Dosage du chlore.*

Celui-ci est fait après traitement par la soude alcoolique. Je chauffe au bain-marie 3/4 d'heure environ. Je laisse refroidir, acidule par l'acide nitrique pur dilué, ajoute NO^3 Ag en léger excès. Le précipité d'Ag Cl est filtré au creuset de verre fritté, taré préalablement, puis séché à l'étuve. Je trouve ainsi 48 % de chlore au lieu de 50 % théoriquement.

3° *Indice de saponification*

a) Par la soude aqueuse : Je traite 0,4 gramme de matière par 20 cm^3 de soude aqueuse.. Je chauffe au bain-marie pendant 1 heure. Je laisse refroidir et titre l'excès de soude par une solution de $SO^4 H^2$. Dans l'essai à blanc, j'ai versé 43,5 cm^3 d'acide et 40,95 dans l'essai vrai. Donc 100 grammes du produit nécessitent :

$$\frac{(43{,}5 - 40.95) \times 100}{0{,}4} = 637{,}5 \text{ cm}^3 \text{ de Na OH N}$$

Théoriquement il en faudrait 700 cm^3 par atome de chlore. Il n'y a, par conséquent, dans ces conditions qu'une seule fonction saponifiée, ce qui est conforme à ce que l'on sait sur le « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther.

b) *Par la soude alcoolique :* J'opère comme avec la soude aqueuse. Je trouve que 100 grammes du produit nécessitent 1.300 cm^3 de Na OH N. Ce résultat un peu faible est dû à ce que le produit perd assez facilement de l'acide chlorhydrique. En effet, cet éther d'abord incolore prend assez rapidement une couleur jaune et contient alors de l'acide chlorhydrique libre.

Conclusions

C'est par conséquent du dichlorodiéthyléther qui se forme en même temps que le dichloréthane. Le pourcentage de dichlorodiéthyléther est à peu près constant, 15 % environ.

Etant certain que j'étais en présence du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther, le problème consistait à trouver par quel mécanisme il se formait.

II

Mécanisme de la Réaction

L'action de Cl^2 O a montré qu'il ne peut engendrer le dichlorodiéthyléther et que, par suite, l'hypothèse de Waldo est inexacte.

J'ai alors envisagé une deuxième hypothèse : la monochlorhydrine du glycol passerait à l'état d'hypochlorite de chloréthyle, Cl O CH^2 CH^2 Cl, par action sur l'acide hypochloreux, et donnerait, par addition sur l'éthylène, naissance au dichlorodiéthyléther :

$$CH^2 = CH^2 + ClOH \longrightarrow CH^2\,Cl - CH^2\,OH$$

$$ClOH + CH^2\,OH - CH^2\,Cl \longrightarrow ClOCH^2 - CH^2\,Cl + H^2\,O,$$

puis :

$$CH^2 = CH^2 + ClOCH^2 - CH^2\,Cl \longrightarrow Cl\,CH^2\,CH^2 - O\,CH^2\,CH^2\,Cl$$

La formation d'une molécule de « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther exigeant alors 2 molécules de Cl O H.

En solution aqueuse, comme en milieu anhydre, nous l'avons vu, une telle hypothèse est inadmissible « a priori ».

Toutefois, mes expériences de la page 15 sont d'accord avec ce processus : elles montrent que la formation d'une molécule de dichlorodiéthyléther s'accompagne bien de la disparition de deux molécules d'acide hypochloreux.

En effet, celui-ci apparaissant par hydrolyse du chlore :

$$Cl^2 + H^2\,O = Cl\,O\,H + H\,Cl$$

l'acidité observée dans les expériences de la page 15 mesure donc la quantité totale de Cl O H formée, dont une partie contribue à la synthèse de la chlorhydrine.

Ainsi dans la première expérience :

Volume total	Chlore absorbé	Ethylène absorbé	Dichloréthane formé	Bêta-Bêta Formé	Acidité	Chlorhydrine
700	210 l.	220 l.	467 gr.	93 gr. soit 0,65 mol.	2,3 mol.	1,09 mol.

Nous constatons la formation de 2,3 mol. d'H Cl correspondant à 2,3 mol. de Cl O H Puisqu'il s'est formé 1,09 mol .de chlorhydrine.

la différence 2,3 — 1,09 = 1,21 mol. de Cl O H, a évidemment servi à faire au maximum 0,6 mol. de « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther . on en a obtenu 0,65 mol. C'est là une concordance très satisfaisante.

Toutefois, ce calcul ne peut être considéré comme absolument convaincant, car l'acide hypochloreux est un corps instable : pendant la durée de mes expériences, même à basse température, sa décomposition spontanée pouvait être appréciable.

Je me suis efforcé de justifier le mécanisme envisagé par les expériences que je vais décrire ; en premier lieu par l'isolement de l'hypochlorite de la monochlorhydrine du glycol ou hypochlorite de chloréthyle.

J'ai essayé d'abord, pour prendre contact avec ces substances, de préparer l'hypochlorite d'éthyle $Cl\,O\,C^2\,H^5$.

Préparation de l'hypochlorite d'éthyle

Je prépare une solution d'acide hypochloreux assez concentrée en faisant passer un courant de chlore dans une solution de bicarbonate de soude à 9 % environ, bien refroidie.

$$CO^3\,Na\,H + Cl^2 = Na\,Cl + CO^2 + Cl\,O\,H$$

Je chasse l'excès de chlore par un violent courant d'air et je verse 50 à 60 cm³ d'alcool à 96° bien froid. J'agite énergiquement 1/4 d'heure environ. Il y a formation d'hypochlorite d'éthyle qui se rassemble au fond du ballon. Je décante le produit obtenu et je le verse dans 50 cm³ d'eau refroidie à 3°, contenu dans un petit col droit de 250 cm³.

Addition de l'éthylène sur l'hypochlorite d'éthyle

J'ai étudié cette réaction pour reconnaître quelles étaient les précautions qu'il convenait de prendre.

Je fais arriver lentement le courant d'éthylène pour chasser l'air du petit col droit que je ferme hermétiquement ensuite. J'agite vigoureusement et je constate que l'absorption est rapide et presque théorique.

L'hypochlorite d'éthyle est dangereux à manipuler. La réaction d'addition avec l'éthylène est très exothermique, parfois explosive. Il faut éviter que l'hypochlorite soit en contact avec les bouchons de liège qui le décomposent.

Conclusions

L'hypochlorite d'éthyle s'additionnant très facilement à l'éthylène, j'ai pensé qu'il en serait peut-être de même avec l'hypochlorite de chloréthyle si je réussissais à l'isoler.

III

Préparation de l'Hypochlorite de Chlorethyle

J'ai essayé de préparer l'hypochlorite de chloréthyle comme je l'ai fait pour celui d'éthyle.

Les résultats que j'ai obtenus ont été négatifs. Ceci était à prévoir, car les hypochlorites sont des corps fortement solubles dans l'eau et très hydrolysables. Cependant j'ai pu en déceler quelques traces.

Pour l'isoler il fallait donc diminuer sa solubilité. J'ai pensé qu'il en serait ainsi en opérant dans une solution saturée de chlorure de sodium, comme cela se produit souvent pour les corps organiques.

L'acide hypochloreux a été préparé par la méthode de Sandmeyer (Cl^2 + Na O H) mais en diluant la *soude concentrée* dans une *solution saturée de Na Cl.*

Mode opératoire : Je pars de 400 cm^3 de solution saturée de Na Cl et de 150 cm^3 de soude commerciale, 10 N environ. Je fais passer le chlore et lorsque l'atmosphère du ballon devient verte, c'est que la réaction est terminée. Je chasse alors l'excès de chlore par un violent courant d'air.

Au fond du ballon, il y a un abondant dépôt de Na Cl (prouvant que la solution est bien saturée) et qu'il faut éliminer. Pour cela je décante la solution d'acide hypochloreux dans une ampoule bien refroidie, puis je la replace dans le ballon lavé et refroidi. Je verse lentement 25 cm^3 de monochlorhydrine du glycol pure et j'agite énergiquement 15 à 20 minutes. La solution se trouble et passe au jaune.

J'arrête l'agitation et je laisse reposer une dizaine de minutes. Au fond du ballon il y a un liquide jaune clair. (C'est pourquoi j'ai enlevé le Na Cl qui s'y trouvait). Je décante le produit dans un gros tube à essais, bien refroidi, afin de pouvoir l'analyser.

Dans cette préparation, le rendement est de l'ordre de 60 % de la théorie. Il faut pour cela :

1° que la solution soit saturée de Na Cl ;

2° que la température soit voisine de 0° ;

3° que la monochlorhydrine du glycol soit pure et bien refroidie ;

4° que l'agitation soit bonne et dure 15 à 20 minutes.

IDENTIFICATION ET ANALYSE DU PRODUIT OBTENU

Propriétés oxydantes : L'hypochlorite de chloréthyle oxyde l'iodure de potassium :

$$ClOCH^2 - CH^2 Cl + {}^2 IK + H^2 O = I^2 + KCl + K O H + CH^2 OH - CH^2 Cl$$

I^2 correspond donc à une molécule d'hypochlorite, soit 115 gr.

Pour déterminer le pouvoir oxydant de l'hypochlorite, j'ai dosé l'humidité qu'il contenait, soit 8 %, puis j'en ai dissous 0 gr. 35 dans 100 cm³ d'eau. 10 cm³ de cette solution additionnés d'un excès d'I K ont exigé 2,6 cm³ d'une solution d'hyposulfite N/5.

1 molécule d'iode correspond donc à :

$$0{,}35 \left(1 - \frac{8}{100}\right) \times \frac{5 \times 1.000}{2{,}6} = 122 \text{ gr. d'hypochlorite}$$

Etant donné la difficulté que présente le dosage de l'humidité contenue dans l'hypochlorite et l'instabilité de ce corps, il est évident que le pouvoir oxydant mesuré concorde de façon très satisfaisante avec celui de l'hypochlorite chloréthyle.

2° *Dosage du chlore :* J'ai traité 0,35 gramme de matière par une solution de soude aqueuse au bain-marie pendant 30 minutes.

J'acidule alors par $NO^3 H$ dilué pur et je précipite le chlore à l'état de chlorure d'argent. Je recueille 0,85 gramme d'Ag Cl, ce qui me donne 60 % de chlore.

Un second essai m'a donné 60,7 % de chlore et un troisième 60,1 %. Théoriquement, l'hypochlorite contient 61,7 % de chlore.

Propriétés. — Les résultats analytiques indiquent donc de façon satisfaisante qu'il s'agit bien de l'hypochlorite de chloréthyle.

Ce corps est très hydrolysable, redonnant alors de la monochlorhydrine du glycol et de l'acide hypochloreux :

$$ClOCH^2 CH^2 Cl + H^2 O = ClOH + CH^2 OH - CH^2 Cl$$

C'est un liquide jaune de densité 1,25. Il est peu stable, mais toutefois plus stable que l'hypochlorite d'éthyle. Il semble que plus le poids moléculaire augmente, plus la stabilité de l'hypochlorite augmente également.

Il détermine des brûlures sur l'épiderme. Ses vapeurs provoquent les larmes et la toux. Comme dans le cas de l'hypochlorite

d'éthyle, il faut éviter qu'il soit en contact avec les bouchons de liège qui entraînent sa décomposition rapide et même explosive.

C'est un oxydant très énergique.

Il s'additionne facilement aux corps contenant une double liaison et la réaction est très exothermique (éthylène, acide oléique). Il est sans action sur le benzène.

Il est soluble dans le tétrachlorure de carbone, le chlorure de méthylène, le dichloréthane, etc.

Abandonné à lui-même, il se décompose violemment dès que la température s'élève légèrement.

Il est décomposé par l'acide chlorhydrique concentré avec libération de chlore et formation de monochlorhydrine du glycol.

Pour étudier cette décomposition, j'ai préparé 10 cm^3 d'hypochlorite de chloréthyle sur lesquels j'ai versé lentement de l'acide chlorhydrique concentré pur. Il y a eu un abondant dégagement de chlore. L'analyse de la solution reprise par l'eau, m'a montré qu'elle contenait bien de la monochlorhydrine du glycol.

$$ClOCH^2\,CH^2\,Cl + HCl = Cl^2 + CH^2 + OH - CH^3\,Cl$$

Conclusions.

Le corps isolé est bien l'hypochlorite de chloréthyle. Disposant de cette substance, j'ai pu alors vérifier mon hypothèse sur la formation du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther par action du chlore sur l'éthylène en solution aqueuse.

IV

Préparation du B B Dichlorodiesthletheer

Etant en possession de l'hypochlorite de chloréthyle, j'ai vérifié que l'on peut effectivement obtenir du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther par action de l'éthylène sur le chloréthyl hypochlorite sec.

Mode opératoire

Je dissous l'hypochlorite de chloréthyle dans un solvant approprié très froid. Je sèche sur le sulfate de soude et filtre rapidement pour éviter une élévation trop importante de température. Les bouchons de liège ne pouvant être employés, j'ai placé le mélange dans un petit ballon de verre pyrex, bouché émeri, fortement refroidi. Le ballon est rempli d'éthylène, puis relié à un gazomètre plein de ce gaz, dont la pression est mesurée au moyen d'un tube manométrique d'un mètre de long. En agitant vigoureusement il y a absorption. Quand elle s'arrête, le liquide est passé du jaune à l'incolore : l'opération est terminée.

Il faut refroidir énergiquement, car la réaction est exothermique. Si l'éthylène arrive trop vite, l'hypochlorite se décompose subitement avec de violentes projections, et même explosion.

1° *Le tétrachlorure de carbone dissout l'hypochlorite de chloréthyle.*

Dans ce solvant, l'addition de l'éthylène se fait lentement.

La distillation du mélange obtenu a donné une petite quantité d'un corps passant à 150°. La plus grande partie du liquide, une fois le tétrachlorure éliminé, a passé à 132°, 135°. Le tétrachlorure de carbone étant un produit assez rare à l'heure actuelle, et fournissant avec les corps produits des mélanges difficiles à séparer par distillation, j'ai préféré employer un autre solvant que je pouvais préparer moi-même et qui ne présentait pas les mêmes inconvénients. J'ai eu recours au dichloréthane.

2° *Solution d'hypochlorite de chloréthyle dans le dichloréthane :*

L'hypochlorite de la monochlorhydrine du glycol est soluble dans le dichloréthane. Dans ce solvant j'ai pu faire de nombreux essais d'addition sur l'éthylène. Une distillation fractionnée sur

60 gr. de produit obtenu, après avoir chassé la plus grande partie du dichloréthane, m'a donné les résultats suivants :

1° Entre 8° et 120° : 13,5 gr. de dichloréthane.

2° Entre 120° et 160° : 27,5 gr. (la plus grande partie a passé entre 132°, 133°.

3° Entre 166° et 174° : 4,5 gr.

4° Entre 174° et 182° : 14 gr. de dichlorodiéthyléther.

En reprenant par l'eau ce qui a été distillé à 120°-166°, j'ai constaté que sur 23 cm³ de produit, 10 se sont dissous. Le reste plus lourd, a été décanté, séché au sulfate de soude et distillé, avec les résidus de la précédente distillation.

Jusqu'à 150°, j'ai recueilli 10 gr. et entre 150° et 190°, 7 grammes. Par conséquent, en queue de distillation, j'ai obtenu 21 gr. de produit, ce qui fait un rendement de 35 % environ.

Dans une troisième série d'expériences, en partant de 76 gr. d'hypochlorite et lavant à l'eau le produit de réaction, j'ai obtenu 32 gr. de produit distillant entre 170° et 184° ce qui fait un rendement de 42 %. Il est passé en outre entre 190° et 220°, la plus grande partie distille à 215°, 4 ou 5 gr. d'un produit fortement chloré dont on trouvera plus loin l'analyse. Ces produits ont été analysés.

Identification du « bêta bêta » dichlorodiéthyléther

J'ai vérifié que le produit obtenu entre 170° et 184° était bien le « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther en en faisant l'analyse.

1° *Poids moléculaire.* — Pour déterminer le poids moléculaire du produit, j'ai opéré comme il a été dit à la page 16. J'ai trouvé encore 135, ce qui fait un écart de 5 % environ avec le poids moléculaire théorique.

2° *Saponification :*

a) Par la soude aqueuse : 1 gr. 25 de matière sont additionnés de 10 cm³ de soude 2,175 N. Après avoir fait bouillir plus d'une heure au bain-marie, j'ai trouvé que 100 gr. du produit nécessitent 760 cm³ de soude normale. Nous voyons qu'il ne se saponifie qu'une seule fonction. Plusieurs essais ont été concluants à ce point de vue.

b) Par la soude alcoolique : Avec la soude alcoolique, je trouve que 100 gr. du produit exigent 1.250 cm³ de soude normale. Comme nous l'avons vu à la page 17 (indice de saponification) cet

écart avec la quantité théorique est dû à ce que le produit perd assez facilement de l'acide chlorhydrique par distillation.

3° *Dosage du chlore.* — Je pars de 0 gr. 4499 de produit que je traite par de la soude aqueuse. Puis j'acidule par NO^3H dilué pur et je verse du nitrate d'argent en léger excès. Le précipité d'Ag Cl formé est lavé, séché à l'étuve et pesé. J'ai obtenu 0,438 gr. de chlorure d'argent. Il s'est donc séparé 24,1 % de chlore.

Cela tient, comme nous l'avons déjà vu, à ce que ce corps résiste partiellement à l'action de la soude aqueuse : une seule fonction halogénée est alors saponifiée. Je devais donc obtenir 25 % de chlore.

Un second dosage a donné 22,5 % de chlore et un troisième 22 %.

Par contre, en traitant la matière par de la soude alcoolique, je constate, après avoir fait bouillir une heure au bain-marie, que la saponification est pratiquement totale. Un dosage de chlore m'a donné 48 %. La théorie indique 50 %.

4° *Indice d'iode.*

Je pars de 2,519 gr. de matière auxquels j'ajoute 10 cm^3 de tétrachlorure de carbone, 25 cm^3 de liqueur de Wijs, et je laisse une heure en contact. J'ajoute alors 20 cm^3 d'I K à 10 % et 100 cm^3 eau et je dose par une solution de thiosulfate de sodium $\frac{N}{5}$.

Essai à blanc : 33,3 cm^3 de $S^2O^3Na^2$.

Essai vrai : 32,7 cm^3 de $S^2O^3Na^2$.

donc : $Ij = \frac{0{,}0254 \times 0{,}6 \times 100}{2{,}519} = 0{,}61$ ce qui est tout à fait négligeable.

5° *Densité.* — 10 cm^3 du produit pèsent 12 gr. 1 à 15°. Sa densité est donc 1,21.

6° *Indice de réfraction.* — Celui-ci a été déterminé à l'aide d'un réfractomètre. J'ai trouvé n = 1,462 à 30°, soit 1,457 à 15°, ce qui correspond bien aux résultats.

Sa réfraction moléculaire est :

$R^m = 1{,}64 + 9{,}68 + 8{,}8 + 11{,}94 = 32{,}06$ théoriquement.

et pratiquement je trouve :

$$RM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D}$$

avec M = 135
D = 1,21
d'où RM = 30,4 ce qui est un peu faible.

De ce qui précède, nous pouvons conclure que la principale substance obtenue par addition de l'éthylène sur l'hypochlorite de la monochlorhydrine du glycol, est bien le « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther.

En cours d'opération, il ne se forme pas que du dichlorodiéthyléther. Nous avons vu qu'il passait une fraction importante entre 120° et 166° et une seconde au delà de 190°. J'ai donc analysé les produits obtenus.

Analyse de ce qui se passe entre 120° *et* 160°

La plus grande partie de cette fraction passe à point fixe à 132° et est miscible en grande partie à l'eau. Nous avons vu précédemment ce que contient l'insoluble. L'analyse de la solution aqueuse a donné les résultats suivants :

1° *Indice d'acidité :* 10 cm³ de liquide sont neutralisés par 0,6 cm³ de soude 1,977 N, donc :

$$I\,A = \frac{0{,}6 \times 1.977}{10} = 0{,}12 \text{ molécule/litre}$$

2° *Distillation :* J'en ai distillé la moitié. Les produits de tête ont un indice d'acidité de 0,019 mol./litre et un indice de saponification correspondant à 1,54 mol. de soude par litre, tandis que les produits de queue de distillation ont pour indice d'acidité 0,039 et pour indice de saponification 0,08. Le liquide bout à pont fixe à 107°.

Dans les produits de tête, un dosage de chlore a donné 0,86 molécule par litre correspondant à 1,7 molécule de soude par litre.

Recherche du glycol : J'ai saponifié 50 cm³ de la solution provenant de la première fraction distillée. Puis j'ai évaporé à sec, à 110°, après avoir neutralisé par H Cl en présence de phtaléine. J'ai versé à trois reprises 5 cm³ alcool et filtré. L'alcool est ensuite chassé par évaporation au bain-marie. J'ai obtenu ainsi 0,391 gr. d'un liquide brunâtre et qui a distillé, de 190° à 202°. Il s'agit donc du glycol.

Par conséquent, au cours de l'addition, il se forme un produit soluble dans l'eau, bouillant vers 100°, très riche en chlore

(environ 1 atome par molécule) et fournissant du glycol par saponification : c'est évidemment la monochlorhydrine du glycol.

Analyse de ce qui se passe entre 190° *et* 220°

1° *Poids moléculaire :* J'ai employé 18 gr. 7328 de benzène pour cryoscopie et 0,197 gr. de matière.

$$t^{o}_{c} = 5^{o}\ 060 \text{ et pour } C^{6}\ H^{6} \text{ seul : } t^{o}_{c} = 5{,}435$$

$$\Delta\ t = 0{,}375 = K\ \frac{C}{M} = \frac{5000 \times 0{,}197}{18{,}732 \times M}$$

$$M = 140{,}5.$$

2° *Indice d'acidité :* 0,2958 gramme de produit dissous dans 10 cm³ d'alcool neutre et sans chlore sont neutralisés par 0,13 cm³ Na O H 1,977. Donc une molécule de PM 140 nécessite :

$$\frac{0{,}13 \times 1{,}977 \times 100}{0{,}2958} = 86 \text{ cm}^3 \text{ Na O H N, soit } 0{,}086 \text{ molécule.}$$

3° *Indice de saponification :* Avec de la soude alcoolique, j'ai trouvé :

$$Is = \frac{(48{,}54 - 45{,}6) \times 100}{0{,}395} = 742 \text{ cm}^3\ \%$$

4° *Dosage du chlore :* En partant de 0 gr. 42 de produit, j'ai obtenu 0,6755 gr. de Ag Cl ce qui fait :

$$\frac{35{,}5 \times 0{,}6755 \times 100}{143{,}5 \times 0{,}42} = 40\ \%\ \text{de chlore}$$

5° *Indice de réfraction :* n = 1,4747 à 30°, soit 1,4697 à 15°. La réfraction moléculaire est :

$$RM = 32{,}5$$

Ce produit est donc constitué essentiellement par du dichlorodiéthyléther mélangé à une petite quantité de produit acide formé probablement par oxydation.

CONCLUSIONS

L'addition d'éthylène à l'hypochlorite chloréthyle engendre donc du dichlorodiéthyléther : le rendement s'élève à 40 % environ. Simultanément se forment des produits d'oxydation et de la monochlorhydrine du glycol dont la production s'explique aisément :

Par suite de l'instabilité de l'hypochlorite, sa dessiccation est difficile ; il contient donc toujours de l'eau qui l'hydrolyse en monochlorhydrine du glycol et acide hypochloreux fixant l'éthylène, à l'état de chlorhydrine. Ainsi s'explique la formation d'importantes quantités de chlorhydrine à côté du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther : 1 gr. d'eau, correspondant à 9 gr. de chlorhydrine.

Formation du Dichlorodiethylether en Solution Aqueuse

L'hypochlorite de chloréthyle pur agissant sur l'éthylène fournit du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther.

En solution aqueuse, l'existence d'une petite quantité d'hypochlorite de chloréthyle est certaine, mais sa quantité pourrait être insuffisante pour expliquer la formation des 15 % de « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther (rendement constaté) par le mécanisme envisagé : éthylène sur l'hypochlorite de chloréthyle.

Ce processus est toutefois très vraisemblable, car les résultats déjà cités (page 15) montrent qu'une molécule de « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther se forme aux dépens de deux molécules d'acide hypochloreux.

Pour confirmer ce mécanisme, j'ai opéré dans des conditions où l'hypochlorite ne peut exister, toutes choses restant égales, et constaté qu'il ne se forme plus de « bêta bêta » dichlorodiéthyléther.

1° Essai en solution chlorhydrique concentrée

J'ai indiqué (p. 22) que l'acide chlorhydrique concentré détruit l'hypochlorite de chloréthyle en donnant du chlore et de la chlorhydrine du glycol (p. 22).

$$ClO\ CH^2\ CH^2\ Cl + HCl \longrightarrow Cl^2 + CH^2\ Cl - CH^2\ OH$$

Or l'expérience (23 (page 15) prouve que l'acidité n'agit pratiquement pas sur la formation de la monochlorhydrine du glycol, car l'acidité passant de 1,4 à 4,2 le titre de la chlorhydrine augmente régulièrement de 0,6 à 2 (page 15, 2e expérience) proportionnellement au temps.

Par conséquent en opérant en milieu chlorhydrique relativement concentré, on ne gêne pas la formation de monochlorhydrine mais on empêche celle de l'hypochlorite de chloréthyle et on ne peut donc plus obtenir de « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther.

Pour vérifier ce fait, je suis parti d'une solution concentrée d'H Cl, 5,17 N, dans laquelle j'ai fait barboter le chlore et l'éthylène. L'absorption est assez bonne. J'ai arrêté l'expérience après

avoir fait passer 67 litres d'éthylène pour constater si la formation de chlorhydrine était identique à celle trouvée dans les précédentes opérations. J'ai obtenu les résultats suivants pour la solution décantée :

Indice d'acidité ..... 6,089 mol./litre

Teneur en chlorhydrine ..... 0,641 mol./litre

Il y a donc 0,641 monochlorhydrine du glycol par litre, ce qui correspond bien à la teneur trouvée dans les tableaux de la page 15 (71 litres d'éthylène fourniraient 0,634 molécule de chlorhydrine).

J'ai recueilli 150 grammes de produit dont la distillation a donné 2 grammes de « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther, ce qui correspond à un rendement de 1,33 % au lieu de 15 %. Résultat conforme aux prévisions.

2° Essai a chaud

Le brevet américain N° FP 773140 de la Carbide and Carbone Chemical Corporations suppose que l'hypochlorite de chloréthyle existe encore à 85° et qu'il peut engendrer du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther à cette même température. C'est là une supposition inadmissible, car les hypochlorites sont instables à basse température (25° à 40°).

Pour étudier l'action du chlore sur l'éthylène à chaud, je suis parti de 600 cm³ d'eau que j'ai maintenu à une température à peu près constante, comprise entre 60° et 70°, grâce à un bain extérieur d'eau chaude.

J'ai constaté que l'absorption est très bonne. Après avoir fait passer 70 litres d'éthylène, j'ai arrêté l'opération. J'ai recueilli un produit plus dense que l'eau que j'ai séparé par décantation. J'en ai obtenu 58 grammes alors que dans les expériences faites à froid, entre 0° et 7°, j'en obtenais un poids variant de 150 à 200 grammes.

Une rectification du produit ne m'a fourni que 2 grammes de « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther, soit environ 3,4 %. Par conséquent, comme on pouvait le prévoir, l'hypochlorite de chloréthyle n'existant plus, le « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther ne peut se former.

D'autre part, j'ai constaté que le titre de la solution de monochlorhydrine du glycol avait sensiblement augmenté. J'ai trouvé 1,1 mol./litre au lieu de 0,7 en opérant à froid ; la différence correspond à peu près au déficit en « Bêta Bêta ».

En même temps que de la chlorhydrine du glycol, de dichloréthane et du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther, il doit se faire simultanément des produits d'oxydation, tels que l'acide acétique

et les acides chloracétiques, comme le laisse supposer la valeur très élevée de l'indice de saponification (6,5 mol. 0/00).

Pour les déceler, j'ai neutralisé la solution par CO^3Na^2, évaporé au bain-marie, séché à 100°. Le sel obtenu chauffé avec AS^2O^3 donne la réaction de l'acide acétique (oxyde de cacodyle).

J'ai alors traité 30 grammes de ce sel par 100 cm³ d'alcool absolu et 10 cm³ d'acide sulfurique à 66°. Après 6 heures, j'ai filtré la solution et évaporé l'alcool. Les acides contenus dans la solution ont été ainsi transformés en esters. La solution après départ de l'alcool a été fractionnée. Il a passé à

95-130	6,5 gr.
130-140	2,5 »
140-150	1,5 »
150-155	0,5 »

La fraction qui a passé à 95-130° contenait un mélange d'alcool et d'ester chloré que je n'ai pu séparer par distillation, la quantite de matière étant peu abondante. J'en ai déterminé l'indice de saponification qui est de 2,98 mol./litre et un dosage de chlore m'a donné 1,8 atome par litre.

Par conséquent, l'ester contient trois fonctions saponifiables, deux halogénées et une fonction ester. C'est donc principalement du dichloracétate d'éthyle bouillant normalement à 158°, mais entraîné à plus basse température par les vapeurs d'alcool.

Ces deux essais en présence d'acide chlorhydrique concentré ou à chaud confirment pleinement les résultats précédents.

Nous pouvons donc conclure de toutes ces expériences qu'en solution aqueuse le « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther se forme par l'intermédiaire de l'hypochlorite de chloréthyle.

Formation du Dichlorodiethyether en présence des Sels

Certains brevets (A. P. 2.095.612 ; A. P. 2.130.226 de la Dow. Chem. Co, par BRITTON, NULTUG et HUSCHER) indiquent que les sels favorisent la formation du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther à partir du chlore et de l'éthylène en présence d'eau. La réaction serait « accélérée et favorisée » par les chlorures ou sulfates de Na, K, Ca, Mg, Cu.

Si l'on excepte certains cas spéciaux, comme celui des sels de mercure, les sels ne se combinent ni au chlore, ni à l'éthylène, ni aux produits intermédiaires formés en solution aqueuse, ils n'interviennent qu'en diminuant la solubilité des divers constituants : celle de l'hypochlorite de chloréthyle, et peut-être son hydrolyse, ce qui augmenterait la vitesse de formation de l'éther « Bêta Bêta » et accroîtrait son rendement ; celle du chlore et de l'éthylène qui sont en général moins solubles dans les solutions salines que dans l'eau.

Il semble bien peu probable que le rendement en « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther puisse beaucoup s'améliorer dans ces conditions.

Pour fixer l'influence des sels sur ce rendement, j'ai opéré en présence de sulfate de soude et chlorure de sodium, qui m'ont fourni les résultats ci-dessous :

Expérience à 5° au sein d'une solution saturée de :

	Ethylène utilisé	Chlore utilisé	Dichloréthane obtenu	Béta Béta obtenu	Rendement en béta béta	Acidité mol. soud pour o/oo	Teneur en chlorodrine molo/o
$SO^4 Na^2$	70 l.	70 l.	154	16,5	10 o/o	0,817	0,305
NA Cl	70 l.	70 l.	144	12	8 o/o	0,6	0,45

Le rendement en « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther qui était de 15 % dans l'eau, ne s'élève donc qu'à 10 % en présence de $S O^4 Na^2$ (à saturation) et à 8 % seulement en présence de chlorure de sodium (influence de l'ion commun Cl).

On ne peut donc compter sur l'emploi de solutions salines pour améliorer le rendement du « Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther, dans l'action du chlore sur l'éthylène en solution aqueuse.

Par conséquent, l'étude du mécanisme de la réaction du chlore sur l'éthylène en solution aqueuse et des conditions dans lesquelles ces deux corps peuvent réagir nous montrent que le rendement en éther « Bêta Bêta » dichloré dépend principalement des concentrations de l'acide chlorhydrique et de la monochlorhydrine du glycol, ces deux substances exerçant des influences inverses.

En effet dans la 2e expérience (p. 15) les teneurs en monochlorhydrine du glycol (0,958 à 1,958 mols par litre) et en acide chlorhydrique (2,5 à 4,2 mols par litre) se trouvant simultanément doublées, le rendement en « Bêta Bêta » dichloréther reste pratiquement constant.

A partir des équations de la réaction (p. 18), il est facile de montrer que le rendement en éther « Bêta Bêta » dichloré est proportionnel au temps et au rapport :

$$\frac{\text{concentration de la monochlorhydrine}}{\text{concentration de l'acide chlorhydrique}}$$

on peut donc accroître le rendement, soit en éliminant l'acide chlorhydrique à mesure de sa formation, soit en augmentant la masse de chlorhydrine.

La saturation de l'acide chlorhydrique par un sel insoluble d'un acide volatil et d'une base dont le chlorure soit également insoluble améliorerait le rendement puisque la solution ne contiendrait plus d'acide chlorhydrique ou de sel dissous. On ne peut guère choisir dans ce but que le carbonate de plomb. En opérant en sa présence, j'ai constaté en effet une amélioration de rendement (température 5°).

Volume de solution	Ethylène utilisé	Produit chloré	Diether béta béta	Rendement en diether	Indice		Chlorhydrine o/oo
					Acidité	Saponification	
900cm3	45 litres	150 g.	30 g.	20 o/o	0,11	0,71	0,6

En nous reportant au tableau 2, page 15, nous voyons que le rendement s'est accru de 4 %. L'appareil utilisé, déjà décrit, n'a pas permis de maintenir en suspension de façon pleinement satisfaisante le carbonate de plomb qui est très dense. Il serait évidemment facile d'y arriver en utilisant un modèle convenable d'agitateur.

Bien entendu, en continuant cette expérience, l'augmentation de rendement devient plus importante, car la solution contient alors beaucoup de chlorhydrine et peu d'acide chlorhydrique.

Il est également possible d'augmenter le rendement en éther « Bêta Bêta » dichloré en ajoutant de la chlorhydrine du glycol à la solution en expérience : on réalise ainsi une grande concentration en chlorhydrine sans ajouter de l'acide chlorhydrique, conditions éminemment favorables à la production de l'éther dichloré mais qui ne peuvent être réalisées par action directe du chlore sur l'éthylène (à moins d'enlever l'acide chlorhydrique produit).

Dans ce cas, il est nécessaire de préparer séparément la chlorhydrine, opération ennuyeuse mais réalisable cependant, même au laboatoire : c'est cette méthode qui a attiré l'attention des industriels dont j'ai cité les brevets. Elle sortait du cadre de cette étude, c'est pourquoi je n'ai pas examiné la façon dont le rendement en éther dichloré dépend de la concentration initiale en chlorhydrine du glycol.

La préparation de l'éther « Bêta Bêta » dichloré par action du chlore sur l'éthylène en présence d'eau reste donc une opération de laboratoire assez laborieuse. Dans l'industrie, il pourrait en être différemment : on utilise actuellement beaucoup de dichloréthane obtenu en général dans l'action du chlore sur l'éthylène sec. En opérant en présence d'eau, on obtiendrait à très bas prix d'importantes quantités d'éther dichloré qui suffiraient probablement aux besoins actuels.

Résumé et Conclusions

J'ai vérifié que le chlore agit sur l'éthylène en solution aqueuse, à basse température, en donnant de la monochlorhydrine du glycol, du dichloréthane et du «« Bêta Bêta » dichlorodiéthyléther (15 %) que j'ai identifié. Au cours de cette réaction, il disparaît 2 molécules d'acide hypochloreux quand il se forme une molécule d'éther dichloré.

En faisant agir l'acide hypochloreux sur la monochlorhydrine du glycol, en solution saturée de chlorure de sodium, j'ai pu isoler l'hypochlorite de chloréthyle qui existe donc en solution. Il est instable, détruit par l'acide chlorhydrique concentré, ou la chaleur.

J'ai montré que cet hypochlorite additionne l'éthylène en donnant l'éther « Bêta Bêta » dichloré.

D'autre part, en faisant agir le chlore sur l'éthylène en solution aqueuse, soit en présence d'acide chlorhydrique concentré, soit à chaud, je n'ai plus obtenu que des traces de dichlorodiéthyléther (1 à 3 %) : cet éther cesse donc de se former quand l'hypochlorite de chloréthyle n'existe plus.

Par conséquent, l'éther « Bêta Bêta » se forme, en solution aqueuse, par l'intermédiaire de l'hypochlorite de chloréthyle.

La présence de sels (qui ne se combinent ni au chlore ni à l'éthylène) exerce une influence défavorable sur le rendement en éther dichloré ; on ne peut augmenter celui-ci qu'en éliminant l'acide chlorhydrique formé en cours de réaction ou en ajoutant au milieu réactionnel de la chlorhydrine du glycol obtenue dans une opération indépendante.

Ce travail a été fait à la Faculté des Sciences de Marseille, dans le laboratoire de Chimie P. C. B., où M. le Professeur Raymond m'a constamment apporté ses précieux conseils pour lesquels je lui exprime ma profonde reconnaissance.

Vu et approuvé :

Marseille, le 13 Mars 1944

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Marseille

Georges CORROY

Vu et permis d'imprimer :

Aix-en-Provence, le 14 Mars 1944

Le Recteur,

P.-E. GAU